

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-117104
(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.CI.

B01J 23/40
B01J 23/44
C07C 45/37
C07C 49/403
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-287940

(22)Date of filing : 08.10.1999

(71)Applicant : BAYER AG

(72)Inventor : PENNEMANN BERND
JENTSCH JOERG-DIETRICH DIPLO CH
ANDREAS SCHULZE TILLING
CHRISTOPH BAMBACH
KLAUS WANDERT

(30)Priority

Priority number : 98 19847792 Priority date : 16.10.1998 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF CATALYST COMPRISING NOBLE METAL DEPOSITED ON CARBON-CONTAINING SUPPORT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a catalyst comprising noble metals deposited on a carbon-containing support material.

SOLUTION: A noble metal catalyst containing one or more noble metals of platinum-group metals as catalytically active components and/or their compounds together with, if necessary, a promoting agent and/or a denaturing agent is produced on a carbon-containing support material. In the method, before deposition of the catalytically active noble metal components, the carbon-containing support material is treated with alkali metal and alkaline earth metal salts of organic and inorganic acids and further, if necessary, successively treated with the promoting agent and/or the denaturing agent. The obtained catalyst is used especially for producing substituted or unsubstituted cyclohexanone by hydrogenation reaction of corresponding substituted phenol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117104

(P2000-117104A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 01 J 23/40		B 01 J 23/40	Z
	23/44	23/44	Z
C 07 C 45/37		C 07 C 45/37	
	49/403	49/403	A
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平11-287940

(22) 出願日 平成11年10月8日 (1999.10.8)

(31) 優先権主張番号 19847792.9

(32) 優先日 平成10年10月16日 (1998.10.16)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デ-51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ベルント・ベンネマン

ドイツ51467ベルギツシユグラートバツ
ハ・リストシュトラーセ1

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素含有担体材料上の貴金属からなる触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭素含有担体材料上の貴金属からなる触媒の
製造方法

【解決手段】 炭素含有担体材料上に、触媒活性な成分として白金族の少なくとも一つの貴金属及び/またはその化合物及び、所望ならば、促進剤及びまたは変性剤を含む貴金属触媒を製造する方法が提供される。この方法においては、触媒活性な貴金属成分を施すのに先立ち、炭素含有担体材料は、有機及び無機酸のアルカリ金属とアルカリ土類金属塩により処理され、引き続き、所望ならば促進剤及び/または変性剤により処理される。得られる触媒は、特に、対応する置換フェノールの水素化反応による置換あるいは非置換シクロヘキサンの製造において成功裏に使用され得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素含有担体材料上に、触媒活性な成分として白金族の少なくとも一つの貴金属及び/またはその化合物及び、所望ならば促進剤及び/または変性剤を含む貴金属触媒を製造する方法であって、最初に、有機又は無機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩と触媒活性な貴金属成分により炭素含有担体材料を処理し、引き続き、所望ならば、処理した炭素含有担体材料に促進剤及び/または変性剤を加えることを特徴とする方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法により得られる貴金属触媒。

【請求項3】 水素化反応における請求項1に記載の触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭素含有担体材料上の貴金属からなる触媒の製造方法、この方法で得られる触媒及び置換シクロヘキサンの製造への触媒の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機化合物の製造は、工業的規模においては貴金属を含有する触媒の存在下で行われる。適用の重要な分野は、例えば水素化反応である。このような触媒の活性と選択性は、添加する促進剤と変性剤により変えられる。促進剤は、触媒活性を増大させ、変性剤は、触媒の部分的被毒により選択性を変化させる。所望する反応に依り、特定の成分は、ある場合には促進剤として、また別な場合には変性剤として作用する。一般に、不活性な担体材料に、触媒的に活性な貴金属が施される。非担持の貴金属触媒に比較して、担持触媒は、向上された熱的及び機械的安定性を有し、対応する貴金属の活性表面積の顕著な増大をもたらす。

【0003】 触媒において、炭素含有担体材料の重要性は、増大しつつある。これは、それらの入手が実質的に制約されず、価格が妥当であることのみならず、触媒的に有利な性質があるためである。かくして、触媒用途に好適なグラファイト、活性炭及びカーボンブラックは、酸と塩基に対する高抵抗性、高融点及び時には良好な電気伝導性を有している。別な利点は、多孔性または表面に存在する官能基等の物理的及び化学的性質が広範な範囲で変性され得ることである。

【0004】 特に活性炭は、貴金属含有触媒用の担体材料として有用であることが判明している。活性炭は、主として非規則性の配列で存在する、グラファイト格子から誘導される微結晶性領域を含有する、高度に多孔性で、微小結晶質の物質である。活性炭は、木材、硬果の殻、硬い内果皮、ピート、木炭、硬炭または褐炭または石油製品等のカーボン含有材料から、カーボン化及び引き続く化学的活性化またはガス活性化によって得られ

る。活性化ステップにおいて生じる非晶質炭素の除去により多孔質が形成され、かくして比表面積の増加がもたらされる。1. 5 ml/g迄の細孔容積及び2. 500 m²/g迄の比表面積を有する活性炭が生成する。比表面積は、窒素等温吸着曲線からBrunauer, Emmett, Teller (BET) の方法 (DIN 6 6132) による評価により測定される。活性炭は、炭素のほかに、フェノール、カルボニル、カルボキシル、ラクトン、キノン及びエーテル基等の種々の官能基の形で存在する、少量の酸素と水素を含有する。活性炭表面上に存在する官能基の形と数は、原料と活性化プロセスにより決定される。加えて、活性炭は、シリカ及びアルカリ金属とアルカリ土類金属塩等の一連の無機成分を含有する。この含量は、製造者により「灰分含量」として示されている。

【0005】 搅拌の活性炭上のパラジウム含有被覆触媒の製造がUS-A-3, 271, 327に記載されている。ここでは、最初に、塩基の添加により塩化パラジウムと塩酸の水溶液が4から6. 5のpHに調整される。

次に、この溶液は、担体材料と接触され、約21-30°Cの温度で、しかるべき含浸時間の間保持され、引き続き60°C以下の温度で乾燥される。水素化反応における使用に先立つ触媒の還元は、不要であり、触媒は、水素化時に存在する水素により系内で活性化される。しかしながら、この方法で製造される触媒は、触媒反応の活性及び選択性の側面の点でなお改善が可能である。

【0006】 置換あるいは非置換フェノールを水素化して、対応するシクロヘキサンを製造するのにパラジウム含有被覆触媒を使用することが公知である。かくして、例えばアンモニアの存在下でパラジウム含有触媒を用いて、2, 6-ジメチルフェノールから2, 6-ジメチルアニリンを製造することがJ. Mol. Cat. 55 (1989) 415-428に記載されている。これによれば、最初に2, 6-ジメチルシクロヘキサンを得られ、これが次にアンモニアと反応する。使用されるパラジウム含有被覆触媒は、担体材料のシブナイト(sibunite) カーボン上のコロイド状水酸化パラジウムである。この触媒を製造するには、炭酸ナトリウム水溶液をH₂PdCl₆の水溶液と一緒にして、コロイド状水酸化パラジウムを形成させる。引き続き、この溶液を多孔質のsibunite担体材料に添加する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 水素化反応用の貴金属含有触媒の重要性の増大により、水素化反応、特に置換あるいは非置換フェノールの水素化において改善された結果をもたらす貴金属含有担持触媒を提供することが本発明の目的である。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、炭素含有担体材料上に、触媒活性な成分として白金族の少なくとも一

つの貴金属及び／またはその化合物及び、所望ならば促進剤及び／または変性剤を含む貴金属触媒を製造する方法であって、最初に、有機及び無機酸のアルカリ金属とアルカリ土類金属塩と触媒活性な貴金属成分により炭素含有担体材料を処理し、引き続き、所望ならば、処理した炭素含有担体材料に促進剤及び／または変性剤を施すことを特徴とする方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の方法によって、置換あるいは非置換フェノールを水素化して対応するシクロヘキサンонを生成させるのに使用する場合に優れた活性と選択性を示す触媒が得られる。本発明の方法の本質的な面は、触媒活性な貴金属成分を施す前に、炭素含有担体材料が有機及び無機酸のアルカリ金属とアルカリ土類金属塩により、また所望ならば促進剤及び／または変性剤により処理されるということである。ここで、有機及び無機酸のナトリウムとカリウム塩が特に有用であることを見出した。有機酸として、好ましいのは、ギ酸を用いることであり、無機酸として、好ましいのは、ハロゲン化水素酸、特に塩酸、または硝酸を用いることである。特に好ましいのは、ギ酸ナトリウム、塩化ナトリウム及び硝酸ナトリウムである。使用される塩溶液は、通常1—100ミリモル／1溶液の濃度を有する。

【0010】本発明の方法において使用される炭素含有担体材料は、例えばグラファイト、活性炭またはカーボンブラックである。好ましいのは、通常、活性炭を、粉末の形すなわち15から30μmの平均粒子径を有する微粉碎された形で、あるいは1から5mmの寸法を有する成形体として使用することが好ましい。これらは、一般に2500m²/g迄、好ましくは300—1200m²/gの比表面積、0.5ml/g以上の細孔容積及び<5重量%の残存灰分を有する。活性炭は、未処理状態で使用されるが、多くの場合、前処理を行うことが有用であることを見出した。このような前処理は、活性炭を塩酸または硝酸等の強い鉱酸で洗浄することからなる。このことによって、出発材料の無機成分に起因する、市販の活性炭のある時には高い灰分含量(20%迄の)が顕著に低減される。アルカリ土類金属塩と重金属を含む化合物が除去される。更に、洗浄の手順によって、担体表面も再機能化される。双方とも出来上がった触媒の活性に対して有利な効果を有する。洗浄後、使用される活性炭の残存灰分含量は、通常2重量%以下である。独国公開広報4308.101によれば、塩を添加し、貴金属を施す前に、硝酸で洗浄した活性炭担体を過酸化水素または次亜塩素酸ナトリウムによる酸化前処理にかけることも有利である。酸化前処理は、好ましくは0.1から30重量%の過酸化水素または次亜塩素酸ナトリウムを含有する水溶液により室温で100から300分間洗浄する形で行われる。

【0011】本発明の方法は、種々の実施の形態で行わ

れる。

【0012】実施の形態Aとして、

- 1) 10—70%の濃度、好ましくは50%の濃度の炭素含有担体材料の懸濁液を製造し、
- 2) 有機及び無機酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩の水溶液を懸濁液に添加し、
- 3) 1から6.5、好ましくは2から6の範囲のpHに設定し、
- 4) 好ましくは、炭素含有担体材料の懸濁液と同じpHに予め設定された水溶性貴金属化合物の水溶液を懸濁液に添加し、
- 5) 触媒を濾別し、乾燥する。

【0013】この場合、触媒は、炭素含有担体材料上の対応するカチオンの形で、パラジウムの場合にはPd²⁺として触媒活性貴金属化合物を含有する。

【0014】2番目の実施の形態Bは、実施の形態Aのステップ1)から4)に引き続いて、

- 6) 水溶性貴金属化合物を、塩基の添加により僅かしか溶解性のないあるいは不溶性の化合物に変換させ、
- 7) 触媒を濾別し、乾燥することを特徴とする。

【0015】実施の形態A及びBの双方において、得られる触媒は、存在する水素による活性化が系内で起こる水素化反応における触媒として、更に還元することなく使用され得る。

【0016】3番目の実施の形態Cは、実施の形態Aのステップ1)から4)に引き続いて、

- 8) 貵金属化合物の還元を行い、
- 9) 触媒を濾別し、洗浄し、乾燥することを特徴とする。

【0017】炭素含有担体材料の懸濁液と貴金属化合物の水溶液のpHは、無機酸、例えばHClの水溶液、または塩基、例えばアルカリ金属水酸化物、特にNaOHの水溶液の添加により設定される。通常、攪拌し、pHをコントロールしながら、貴金属化合物の水溶液が炭素含有担体材料の懸濁液に添加される。好ましくは、pHは、2つの出発溶液、すなわち含有担体材料の懸濁液と貴金属を含む溶液の以前のpHでほぼ一定に保たれる。反応温度は、通常20から90°C、好ましくは20から50°Cの範囲にある。ここで反応時間は、1分から24時間、好ましくは60から90分である。

【0018】実施の形態Cのステップ8において、貴金属カチオンは、貴金属に変換される。使用され得る還元剤は、ヒドラジン、ギ酸ナトリウム、ナトリウムボラネート、ホルムアルデヒドまたは水素である。還元温度は、一般に0から100°C、好ましくは0から50°Cである。還元剤としてガスを使用する場合には、窒素、二酸化炭素または貴ガス等の不活性ガスを用いて、ガスを事前に希釈するのが有用であることを見出した。また、還元は、液相で0から50°C、好ましくは0から25°Cの温度で行われる。還元剤として、ヒドラジン、

キ酸またはアルカリ金属ボロハイドライドの水溶液を使用することが可能である。還元は、好ましくはアルカリ水性媒体中のホルムアルデヒドにより、特に8から9のpH、及び0から10°Cの温度で行われる。

【0019】白金族の触媒活性な貴金属として、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウムまたはイリジウムまたはこれらの組み合わせを使用することが有用であることを見出した。特に好ましいのは、白金、パラジウム、ロジウム及びルテニウム、特にパラジウムを使用することである。本発明のプロセスにおいては、水溶性化合物の形で白金属が使用される。ここで、容易に入手できるテトラクロロパラジウム酸、ヘキサクロロ白金酸、硝酸パラジウム、水和酸化パラジウム及びパラジウムアセチルアセトナート及びパラジウムのアミン錯体も有用であることを見出した。テトラクロロパラジウム酸及びヘキサクロロ白金酸は、塩化パラジウム(I)と塩化白金(IV)それぞれに濃塩酸を添加して、0.1-5M、好ましくは1-1.5Mの水溶液とすることにより製造される。触媒の貴金属含量は、炭素含有担体材料基準で0.1から20重量%、好ましくは0.1から10重量%である。

【0020】触媒が促進剤及び/または変性剤も含む場合には、これらの促進剤及び/または変性剤の水溶性化合物が貴金属化合物の水溶液に添加される。既知の促進剤及び変性剤は、例えば貴金属のAu、Ag、HgまたはRuであり、またS、Pb、Bi、Cu、FeまたはNiである。

【0021】本発明は、更に本発明の方法により得られる触媒を提供し、また水素化反応、特に置換あるいは非置換フェノールを水素化して対応するシクロヘキサンを生成させる反応にこれらの触媒の使用を準備することである。

【0022】水素を用いて置換あるいは非置換フェノールを水素化して対応するシクロヘキサンを得る反応は、通常、液相で、当業者に公知の方法により、100から180°C、好ましくは140から160°Cの反応温度、0.1から5MPa、好ましくは0.5から2MPaの圧力で行われる。ここで、本発明の触媒は、使用されるフェノール基準で0.1から5重量%、好ましくは0.5から2重量%、特に0.75から1重量%の量で使用される。反応は、慣用のオートクレーブ中で行われる。水素を用いて置換あるいは非置換フェノールを水素化して対応するシクロヘキサンを得る。水素化は、また、気相、例えば流動管中で、100から180°C、好ましくは140から160°Cの反応温度で、0.1から0.5MPaの圧力でも行われる。この場合、水素とフェノールは、(2-5) : 1、好ましくは(3-5) : 1のモル比で使用される。更に大過剰の水素が可能であるが、対応するシクロヘキサンの生成の増大による選択性の劣化がもたらされる。水素化されるフェノール

は、水素化条件下で不活性である一つあるいはそれ以上の基で置換される。例は、ハロゲン基、及びまた、直鎖あるいは分岐のC₁-C₅アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、i-ブロピル、n-ブチル、i-ブチルまたはt-ブチル基である。

【0023】

【実施例】実施例1（触媒の製造）

10 10 gの活性炭を80mlの水中に室温で懸濁させ、4ミリモルのギ酸ナトリウムの添加後、HClの添加によりpHを2に調整する（溶液1）。2番目の容器中で、3.6mlの1Mテトラクロロパラジウム酸と40mlの水からなる溶液2を同様にNaOHの添加によりpH2に調整する。引き続き、溶液1に溶液2を攪拌しながら急いで添加し、pH2からのずれを補正する。1時間後、攪拌を継続しながら、冷却浴により反応溶液を0°C迄冷却し、0.51mlの36.5%濃度のホルムアルデヒド溶液を添加し、NaOHを用いて、pH>8に急いで設定する。冷却浴を取り外した後、再度室温に到達する迄、更に溶液を攪拌する。引き続き、得られた触媒を濾別し、乾燥剤上、減圧下で乾燥する。

比較例1（触媒C1の製造）

実施例1に類似した手順を用いて比較例1を行うが、活性炭懸濁液にはギ酸ナトリウムを添加しない。

実施例2（触媒2の製造）

触媒1の製造に類似した手順を用いて触媒2を製造するが、各々の場合、溶液1及び2のpHを6に調整し、溶液1への溶液2の添加の間、この値をほぼ一定に保つ。

比較例2（触媒C2の製造）

触媒1の製造に類似した手順を用いて触媒C2を製造するが、各々の場合、溶液1及び2のpHを6に調整する。

実施例3と4及び比較例3と4（フェノールの水素化）

フェノールのシクロヘキサンへの液相中圧水素化において触媒1、2、C1及びC2の性能を検討する。

【0024】各々の場合、300gの液化フェノールと一緒に2.25gの触媒を80°Cに予熱した1lのオートクレーブ中に導入し、引き続き、攪拌せずに、窒素雰囲気下140°C迄加熱する。反応温度に到達した後、窒素を水素で置き換え、5バールの反応圧力を設定する。反応の開始は、攪拌機のスイッチを入れる（攪拌速度：1000rpm）ことにより特徴付けられる。反応時の水素の吸収は、一定のガス供給を確保する2つの水素貯槽のガス圧力の減少によりモニターされる。水素の全吸収が98.5%に達した時、攪拌機を停止し、オートクレーブを冷却することにより反応が停止される。

【0025】活性を計算するのに使用される反応期間は、15分から20分目の間の反応時間である。活性は、

【0026】

【数1】

$[H_2] 1/g \cdot cat \cdot 分 [t_{1/2=2.5\%}]$
で報告される。選択率は、反応速度の比 k_1/k_2 により
与えられる。ここで、 k_1 は、フェノールのシクロヘキ
サノンへの反応の特性値であり、 k_2 は、シクロヘキサ
ノンのシクロヘキサノールへの引き続く反応の特性値で*

*ある。

【0027】水素化の結果は、下記の表1に要約されて
いる。

【0028】

【表1】

実施例	3	C3	4	C4
触媒	1 (キ酸塩を用いて pH=2で合成)	C1 (pH=2で合成)	2 (キ酸塩を用いて pH=6で合成)	C2 (pH=6で合成)
反応生成物				
フェノール [%]	0	0	0	0
シクロヘキサノン [%]	88.2	79	94.5	89.6
シクロヘキサノール [%]	11.6	20	5.4	10.2
選択性 (k_1/k_2)	36.58	10.63	62.0	30.38
活性	0.66	0.11	1.0	0.97
t _{1/2} [分]	328	649	187.4	257

フェノールのシクロヘキサノンへの水素化について行われた実験によって、キ酸を添加した本発明の方法により製造された触媒は、塩を添加せずに製造された触媒よりも顕著に高い活性と高い選択性を有し、同時に大いに短縮された反応時間を可能とすることが示される。

【0029】本発明の特徴及び実施の態様は、次の通りである。

【0030】1. 炭素含有担体材料上に、触媒活性な成分として白金族の少なくとも一つの貴金属及び/またはその化合物及び、所望ならば促進剤及び/または変性剤を含む貴金属触媒を製造する方法であって、最初に、有機及び無機酸のアルカリ金属とアルカリ土類金属塩と触媒活性な貴金属成分により炭素含有担体材料を処理し、引き続き、所望ならば、処理した炭素含有担体材料に促進剤及びまたは変性剤を施すことを特徴とする方法。

【0031】2. 炭素含有担体材料が有機酸、好ましくはキ酸のナトリウムとカリウム塩、または無機酸、好ましくはハロゲン化水素酸、特に塩酸または硝酸より処理されることを特徴とする上記1に記載の方法。

【0032】3. キ酸ナトリウム、塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムが使用されることを特徴とする上記2に記載の方法。

【0033】4. 1) 10-70%の濃度の水中の炭素含有担体材料の懸濁液を製造し、

2) 有機及び無機酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩の水溶液を懸濁液に添加し、

3) 1から6.5の範囲のpHに設定し、

4) 好ましくは、炭素含有担体材料の懸濁液と同じpHに予め設定された水溶性貴金属化合物の水溶液を懸濁液に添加し、

5) 触媒を濾別し、乾燥することを特徴とする上記1に記載の方法。

【0034】5. ステップ1)から4)に引き続いて、

6) 水溶性貴金属化合物を、塩基の添加により僅かしか溶解性のないあるいは不溶性の化合物に変換させ、

7) 触媒を濾別し、乾燥することを特徴とする上記4に記載の方法。

【0035】6. ステップ1)から4)に引き続いて、

8) 貵金属化合物の還元を行い、

9) 触媒を濾別し、洗浄し、乾燥することを特徴とする上記4に記載の方法。

【0036】7. 使用される白金族の貴金属が白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウムまたはイリジウムまたはこれらの組み合わせであることを特徴と

する上記1から6の一つまたはそれ以上に記載の方法。
 【0037】8. 使用される炭素含有担体材料が活性炭であることを特徴とする上記1から7の一つまたはそれ以上に記載の方法。
 【0038】9. 上記1から8の一つまたはそれ以上に記載の方法により得られる貴金属触媒。
 【0039】10. 水素化反応における上記9に記載の触媒の使用。

*

* 【0040】11. 対応する置換フェノールの水素化反応による置換あるいは非置換シクロヘキサンの製造における上記10に記載の触媒の使用。

【0041】12. 一つあるいはそれ以上のハロゲン基、また直鎖あるいは分岐のC₁-C₈アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、i-ブロピル、n-ブチル、i-ブチルまたはt-ブチル基でフェノールが置換される上記11に記載の使用。

フロントページの続き

(72)発明者 イエルクーティートリヒ・イエンチュ
 ドイツ47799ケーフエルト・ビスマルク
 シュトラーセ84
 (72)発明者 アンドレアス・シユルツエ・ティリング
 ドイツ51373レーフエルクーゼン・バルタ
 ハーフレツクスーシュトラーセ17

(72)発明者 クリストフ・バムバツハ
 ドイツ53937シユライデン・オレフタール
 12
 (72)発明者 クラウス・バンデルト
 ドイツ53913スピストタールーブツシユホ
 ーフエン・カタリネンシュトラーセ18

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox